



TITLE:

Development of laser micro-sampling and electrothermal vaporization techniques for ICP-mass spectrometry and its cosmochemical implications on opaque assemblages in chondrites(Digest_要約)

AUTHOR(S):

Okabayashi, Satoki

CITATION:

Okabayashi, Satoki. Development of laser micro-sampling and electrothermal vaporization techniques for ICP-mass spectrometry and its cosmochemical implications on opaque assemblages in chondrites. 京都大学, 2014, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2014-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18086>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

学位申請論文要約

ICP 質量分析法を用いた微量元素同位体分析に向けたレーザー局所サンプリング法および電気加熱気化法の開発とその宇宙化学物質への応用

Development of laser micro-sampling and electrothermal vaporization techniques for ICP-mass spectrometry and its cosmochemical implications on opaque assemblies in chondrites

宇宙地球化学分科 岡林識起

Chapter 1 緒言

隕石中に見られる金属相や硫化物相は、惑星核の形成と強い関連があり、初期太陽系の物質進化や惑星の形成過程を知るうえで非常に重要である。しかし、シリケート相と比較して研究は進んでおらず、それらの成因は未だに解明されていない。近年、地球化学及び宇宙化学分野では、試料の生成環境や生成要因、もしくは生成年代を知るためのツールとして同位体比測定が重要な役割を果たすようになってきている。特に、多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析計（MC-ICPMS）の開発以降、同位体比測定の感度や精度、確度は飛躍的に向上した。本研究では、MC-ICPMSを用いた同位体比分析により、隕石中の金属相や硫化物の成因解明に取り組んだ。

Chapter 2 LAL-ICPMS法の開発

背景：固体試料の元素・同位体比測定手法として広く使われているものに、レーザーアブレーション（LA）-ICPMS法がある。この方法は、高空間分解能で固体試料のその場分析を行うことができる方法である。しかし、LA-ICPMS法では妨害元素の除去が不可能であり、また、同位体比分析をおこなうためには試料と同一のマトリックス組成を持った同位体比既知の標準試料を必要とする。本研究では、局所領域の同位体比分析のための新しいサンプリング手法として、液中レーザーアブレーション（LAL）法の開発をおこなった。LAL法は、サンプリング機器から試料への汚染を最小限にしつつ局所領域のサンプリングを可能とする方法である。このLAL法では、液体中に置かれた固体試料に対してレーザーを照射し、生成したナノ粒子を液体中に捕獲するものである。捕獲された試料粒子は液体とともに回収され、酸処理の後、その元素組成や同位体比を測定することができる。酸処理により妨害元素の除去が可能であり、また、固体試料の局所

領域から得られた試料を溶液として分析するため、LA-MC-ICPMS法で必要とされるような複雑な組成を持つ標準試料は不要である。本研究では、LAL法の開発にあたり、LALサンプリングによる同位体分別の検証をおこなった。

手法：超純水中に置かれた固体試料（NIST 610, IRMM 014）のLALサンプリングをおこない、得られた懸濁液試料を酸分解した。そして、 $^{208}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (NIST 610)、 $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ (NIST 610)、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (NIST 610)、 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ (IRMM 014)、 $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ (IRMM 014)比の測定をICP-MSを用いておこなった。得られた元素・同位体比を、NIST 610及びIRMM 014を酸分解した試料と比較することにより、LAL法による元素・同位体分別の検証をおこなった。

結果・考察： $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 比については、LAL法による同位体分別が生じないことがわかった。一方で、 $^{208}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比については、LALサンプリングによる同位体分別が生じた。これは、PbとUの揮発性の違いにより引き起こされるものだと考えられる。この同位体分別は、低エネルギー、低周波数のレーザー条件をLALサンプリング時に用いることにより十分に低減できることが明らかとなった。

Chapter 3 普通コンドライト中のFe-Niメタルとトロイライトの鉄同位体比測定

背景：普通コンドライトは地球上に落下する隕石の80%以上の量を占めており、また、母天体上で溶融等の分化作用を受けていないという特徴を持っている。そのため、普通コンドライトの研究により、初期太陽系の物質進化の様子を知ることができる。普通コンドライト中に含まれるFe-Niメタル相やトロイライト相は接するようにして形成されていることが多く、そのため、それらの成因には強い関係性があると考えられてきた。本研究では、Fe-Niメタル相及びトロイライト相の鉄同位体比をそくていにより、それらの成因に制約を与えることを考えた。

手法：普通コンドライト中のFe-Niメタル及びトロイライト相は微小なため、LAL法を用いてサンプリングをおこなった。サンプリングした試料を酸分解することにより、トロイライトについては硫黄を硫化水素として蒸発させた。これにより、標準試料 (IRMM 014) との間の非スペクトル干渉による見かけ上の同位体分別を抑制することができるようになった。酸分解した試料を塩酸に再希釈し、その鉄同位体比をMC-ICPMSにより測定した。

結果・考察：Type 4-6においては、普通コンドライト母天体上での熱変成の度合いが高く

なるにつれてFe-Niメタルとトロイライトの鉄同位体比の差が大きくなっていることがわかった。これは、熱変成度の高いコンドライトほど遅い冷却速度を持っているために生じたものだと考えられる。また、母天体での熱変成の間、平衡論的同位体分別だけでなく、ニッケルと鉄の交換による速度論的同位体分別も生じていた可能性が高いことがわかった。一方、熱変成度の低いtype 3については、Fe-Niメタルとトロイライト間の鉄同位体温度 ($\sim > 1000^{\circ}\text{C}$) が母天体の熱変成 ($\sim 600^{\circ}\text{C}$) よりも高い温度を示しており、Fe-Niメタル及びトロイライトが生成したときの同位体組成を保持していると考えられる。type 3のFe-Niメタルとトロイライト間の鉄同位体比差が十分小さいことから、トロイライトはFe-Niメタルと硫化水素ガスとの反応により形成されたものと結論付けた。

Chapter 4 ETV-MC-ICPMS法の開発

背景：タングステン同位体比は、メタル-シリケート分化年代、すなわち惑星のコア-マントル分化年代を表すことのできるHf-W年代測定法に用いられるため、宇宙化学、地球化学にとって重要な同位体比である。しかし、試料中のタングステン濃度が低いことが分析上の問題とされてきた。本研究では、電気加熱気化法（ETV）を用いた、Hf-W年代測定のための高感度W同位体比分析法の開発に取り組んだ。

手法：レニウムフィラメント上に少量のタングステン溶液を塗布し、フィラメントを高温にすることでWの蒸発をおこなった。従来のETV-ICPMS法では試料の蒸発はAr雰囲気下でおこなうのが一般的であったが、本研究では安定した信号を得るために、He雰囲気下での試料の蒸発をおこなった。蒸発させたWをHeガス、そして経路の途中で添加したArガスとともにICPへと輸送し、その同位体比分析をMC-ICPMSを用いておこなった。

結果・考察：Heガス下でのWの蒸発により、MC-ICPMSでの同位体比測定が可能な滑らかで安定した信号を得ることができた。また、そのタングステン同位体比はレイリー則に従い分別していることがわかった。本研究で新しく開発したETV-MC-ICPMS法では、従来のネブライザー試料導入法と同様の精度でW同位体比分析が可能である。また、脱溶媒装置を用いたときに比べ、約5倍の感度が得られた。これらの結果から、ETV-MC-ICPMS法は、地球化学及び宇宙化学試料のタングステン同位体比測定に応用が可能であると結論づけた。

Chapter 5 まとめ

本研究では、ICP-MSを用いた元素・同位体比分析のための固体試料局所サンプリング法として、LAL法を開発した。LAL法を用いて普通コンドライト中のFe-Niメタル及びトロイライトのサンプリングをおこない、それらの鉄同位体比を測定した。その結果、type 4-6の普通コンドライトについては熱変成により鉄同位体比が母天体上で再平衡に達しているが、type 3についてはFe-Niメタル、トロイライト形成時の鉄同位体比を保持していることを明らかにした。さらに、ETV-MC-ICPMS法の開発により、W同位体比分析の感度の向上に成功した。本研究で開発したLAL法及びETV法を組み合わせることにより、微小試料中の微量元素の同位体比分析が可能となり、今後、初期太陽系形成過程を明らかにするための研究がより一層進展することが期待できる。第5章では、博士論文全体の総括として、開発した分析法の有用性と、それらを隕石に応用した際の新しい宇宙地球化学的知見をまとめている。